Ueber die

Bestimmung des Weinsteins, der freien Weinsäure

und der

Aepfelsäure im Weine,

nebst kritischen Studien über die anorganischen Salze des Weines.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Max Schneider

aus Deutsch-Neukirch (Schlesien).

München 1890.

M. RIEGER'sche

Universitäts- Buchhandlung.

Gustav Himmer, k. b. Hoflieferant.

Theatinerstrasse 15.

Ueber die

Bestimmung des Weinsteins, der freien Weinsäure

und der

Aepfelsäure im Weine,

nebst kritischen Studien über die anorganischen Salze des Weines.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Max Schneider

aus Deutsch-Neukirch (Schlesien).

München 1890.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Professor Dr. Hilger durchgeführt.

Auf dem Gebiete der chemischen Untersuchung des Weines, welches, wie jeder Sachverständige zugeben wird, noch nach mancher Richtung hin der kritischen Behandlung bedarf, bietet die Frage der Bestimmung der freien Weinsäure, Aepfelsäure, sowie auch des Weinsteins noch die geringste Zuverlässigkeit, indem die bestehenden Methoden nicht befriedigen können. Ebenso ist die Frage über das Wesen der anorganischen Bestandtheile, der Art und Weise der Vertheilung der Mineralsäuren in den Salzen des Weines noch sehr discussionsfähig.

Um nun in der eben angedeuteten Weise aufklärend zu wirken, wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Hilger Experimentalarbeiten durchgeführt, deren Resultate in Nachstehendem mitgetheilt werden.

Nach der einschlägigen Literatur werden zur Bestimmung des Weinsteins, beziehungsweise der freien Weinsäure und Aepfelsäure hauptsächlich folgende Methoden angewandt.

Bertholet und Fleurieu[1]) versetzen 10 ccm Wein mit 50 ccm Aetheralkohol und lassen in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden stehen, filtriren den ausgeschiedenen Weinstein ab und titriren mit Barytlösung von bekanntem Gehalt.

M. Buchner[2]) stellte Versuche an über die Löslichkeit des Weinsteins in verschiedenprocentigem Weingeist bei verschiedenen Temperaturen und fand so, dass durch starke Abkühlung der Weine fast die Hälfte ihres Weinsteingehalts ausfällt; bei ansteigender

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. 3. 216.

[2]) Oenologischer Jahresbericht 1878. pag. 149.

Temperatur geht derselbe, einmal gefällt, nur zum geringen Theil wieder in Lösung, was bei der quantitativen Bestimmung desselben zu berücksichtigen sei.

Mach und Portele[1]) weisen nach, dass man richtigere Resultate erhält, wenn man 50 ccm Wein in einem Kölbchen auf 10 ccm abdampft, erkalten lässt und dann wie Bertholet und Fleurieu verfährt.

Jokisch und Bolley[2]) prüften die Methode von Bertholet und Fleurieu und fanden, dass der durch Alkoholäther abgeschiedene Weinstein noch 2,76 % Kalk enthält. Rechnet man diesen auf Kali resp. Weinstein um, so ergibt sich ein Unterschied von etwa 2 % vom Weinstein.

Ed. Kissel[3]) stellte Versuche über die Löslichkeit des Weinsteins in wässerigen und alkoholischen Flüssigkeiten an und prüfte ebenfalls die Bertholet-Fleurieu'sche Methode. Er fand durch seine Versuche, dass 2 mgr Weinstein in der Alkohol-Aethermischung in Lösung bleiben.

C. Amthor[4]) prüfte die Bertholet-Fleurieu'sche Methode der Weinsteinbestimmung und fand, dass dieselbe durchaus unzuverlässig sei, wenigstens bei Rothweinen.

V. Wartha[5]) schlägt folgende neue Methode vor, nach welcher die Zahlen, gegenüber den nach der Alkohol-Aethermethode gefundenen, höher ausfallen: 100 ccm Wein werden in einer Platinschale eingedampft und verkohlt, dann in einem Wiesnegg'schen Muffelofen verascht, die Asche dann in heissem Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure titrirt.

J. Piccard[6]) prüfte die Bertholet-Fleurieu'sche Methode und fand, dass die Krystallisation des Weinsteins nicht immer nach Wunsch verläuft. Verfasser hält für erforderlich, den 10 ccm Wein einige Krystalle Kaliumacetat, 2—3 Tropfen Essigsäure, 50 ccm Aetheralkohol und ausserdem eine Prise gereinigten Sandes zuzusetzen, das Gemisch dann 3 × 24 Stunden im Eisschrank stehen

---

[1]) Weinlaube 1879. XI. 208.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie. 6. 268.
[3]) Zeitschrift für anal. Chemie. 8. 411.
[4]) Zeitschrift für anal. Chemie 1882. 21. 195.
[5]) Weinlaube 1882. XIV. 97.
[6]) Zeitschrift für anal. Chemie 1882. 21. 424.

zu lassen unter öfterem Umschütteln und dann erst zu filtriren und zu titriren. Unter diesen Cautelen hält Verfasser die Methode für brauchbar, doch entziehen sich selbst hierbei 0,002 Weinstein der Bestimmung.

E. Borgmann[1]) dampft 50 ccm Wein mit Zugabe von Quarzsand zur Syrupdicke ein und setzt circa 70 ccm Weingeist (96 %) unter Umrühren zu. Nach zwölfstündigem Stehen bei niederer Temperatur wird filtrirt, mit Alkohol gut ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt.

Zur Bestimmung der **freien Weinsäure** sind folgende Methoden in Anwendung:

Bertholet und Fleurieu[2]) messen 50 ccm Wein ab und sättigen davon 10 ccm mit Kali. Beide Flüssigkeiten werden jetzt wieder gemischt und $^1/_5$ des Gemisches (= 10 ccm Wein) mit 50 ccm Aetheralkohol versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und dann titrirt. Der Ueberschuss an Weinstein, den man erhält im Vergleich zu der bei der Bestimmung des Weinsteins allein ohne Zusatz von Kali gefundenen Weinsteinmenge, entspricht der im Weine enthaltenen freien Weinsteinsäure.

E. Mach und C. Portele[3]) stellten in Flüssigkeiten, welche unbekannte Mengen von Weinsäure neben Aepfelsäure und Gerbsäure enthalten, unter Zusatz wechselnder Mengen von Kalilösung erst eine Reihe weiter auseinander liegender Versuche an, deren äusserste Grenze jedenfalls der Hälfte der Gesammtsäure entspricht. Hat man sich so über den beiläufigen Weinsäuregehalt orientirt, so muss man in weiteren fünf Versuchen die Menge der zugesetzten Kalilauge nur innerhalb enger Grenzen schwanken lassen.

Ad. Claus[4]) dampft zum Nachweis freier Weinsäure den Wein bis zur Syrupconsistenz ein und schüttelt mit Aether aus, in welchen die freie Weinsäure übergeht. Nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung wird der Rückstand mit absol. Alkohol extrahirt, die filtrirte Lösung wieder eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser oder Weingeist gelöst und daraus die Weinsäure mit einer Lösung von essigsaurem Kali in 50 % Alkohol gefällt.

---

[1]) Anleitung zur Analyse des Weines. 1884. S. 39.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie. 3. 216.
[3]) Weinlaube 1879. XI. 208.
[4]) Zeitschrift für anal. Chemie. 17. 314.

J. Nessler und M. Barth[1]) verdampfen zur Erkennung eines Gehaltes an freier Weinsäure 100 ccm Wein bis zum dünnen Syrup, versetzen unter Umrühren so lange mit starkem Alkohol, als noch eine Fällung entsteht und lassen zwei Stunden stehen. Nach dem Filtriren, Auswaschen mit Alkohol und Verdampfen des Weingeistes wird mit etwas Wasser aufgenommen, mit etwas Thierkohle versetzt, filtrirt und das auf etwa 10 ccm gebrachte Filtrat kalt mit circa $1^1/_2$—2 ccm einer 20procentigen Lösung von essigsaurem Kalk versetzt. Weine mit 0,01 freier Weinsäure geben nach zwei Stunden noch deutliche Kryställchen von weinsaurem Kalk.

Dieselben Verfasser arbeiteten später einen Gang zur quantitativen Bestimmung von Weinstein und Weinsäure aus[2]) mit folgendem Wortlaut: „50 ccm Wein werden zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand wird in einen Kolben gebracht, mit 96procentigem Weingeist nachgespült, im Kolben gehörig durchgeschüttelt und etwa vier Stunden zur Abscheidung des Weinsteins und der übrigen im Weingeist unlöslichen Bestandtheile des Weines an einem kalten Orte stehen gelassen; man verwende zu dieser Ausfällung etwa 70 ccm Weingeist. Der Alkoholniederschlag wird abfiltrirt, mit Weingeist ausgewaschen und seine Acidität als Weinstein berechnet. Das Filtrat wird entgeistet, dem syrupösen Rückstande fügt man unter Umrühren 0,5 ccm angesäuerter 20procentiger Lösung von essigsaurem Kali zu und bestimmt nun in gleicher Weise wie vorher den neugebildeten Weinstein.

R. Kayser[3]) erachtet die von Nessler und Barth angegebene Methode zur Erkennung freier Weinsäure in ihrem ersten Theile als zur Weinsteinbestimmung überaus geeignet, doch macht Verfasser darauf aufmerksam, dass der gefundene Weinsteingehalt nicht dem in dieser Form factisch vorkommenden Salze entspricht, sondern all' die Weinsäure enthält, welche nach dem Kaligehalt als Weinstein gebildet werden kann. Erst ein dabei sich ergebender Ueberschuss an Weinsäure kann als freie Weinsäure auftreten und ist nach Ansicht des Verfassers jeder Wein als mit Weinsäure versetzt zu betrachten, welcher hiervon mehr enthält, als das vorhandene Gesammtkali zur Weinsteinbildung verlangt. Im letzteren Falle ist

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie 1882. II. 61.
[2]) Fresenius, Analyt. Chemie 1883, pag. 161.
[3]) Repertorium der anal. Chemie 1882. II. 151.

es erforderlich, die Hälfte (50 ccm) des zu untersuchenden Weines mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction zu versetzen, mit der anderen Hälfte zu vermischen und dann erst nach Nessler und Barth zur Bestimmung des Gesammtweinsäuregehaltes zu verfahren.

Derselbe Verfasser[1]) behauptet, dass alle Methoden zur Bestimmung der Weinsäure, welche auf der Abscheidung derselben als Weinstein durch Alkoholätherfällung beruhen, an einem Generalfehler leiden, der in allen Fällen die Menge der Weinsteinsäure zu niedrig finden lässt. Dieser Fehler besteht in der Ausserachtlassung der in Verbindung mit Kalk als neutrales Salz abgeschiedenen Weinsteinsäure. Da das neutrale Calciumtartrat, welches in allen Fällen neben dem Kaliumbitartrat ausgeschieden wird, selbstverständlich die Titreflüssigkeit nicht beeinflusst, so entgeht nothwendigerweise die an Kalk gebundene Weinsteinsäure in der Weinsteinausscheidung der Beachtung. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler sind sehr beträchtlich, da $CaO : C_4H_6O_6 = 56 : 150$, also ein Theil Kalk nahezu drei Theile Weinsteinsäure bindet. Nach den vom Verfasser angestellten Versuchen ergibt sich, dass nach Bertholet-Fleurieu nur Spuren von Weinsteinsäure gefunden werden können, während in Wirklichkeit 0,035 gr vorhanden sind. Der Fehler wird bei älteren Weinen mit geringem Weinsteinsäuregehalt procentualisch immer grösser. Es ist sonach bei den angeführten Bestimmungsmethoden stets der Kalkgehalt in Betracht zu ziehen und die demselben äquivalente Weinsteinsäuremenge der titrimetrisch gefundenen hinzuzufügen.

Die im Reichs-Gesundheitsamte in Berlin im Jahre 1884 zusammengestellten Beschlüsse der Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines (herausgegeben und commentirt von Dr. M. Barth in seiner „Weinanalyse") schreiben folgenden Gang der Untersuchung vor:

a) Qualitative Prüfung auf freie Weinsäure.

„Man versetzt zur Prüfung eines Weines auf freie Weinsäure 20—30 ccm Wein mit gefälltem und dann feingeriebenem Weinstein, schüttelt wiederholt, filtrirt nach einer Stunde ab, setzt zur

---

[1]) Fresenius, Anal. Chemie 1884, p. 28.

klaren Lösung 2—3 Tropfen einer 20procentigen Lösung von Kaliumacetat und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Das Schütteln und Stehenlassen muss bei möglichst gleichbleibender Temperatur stattfinden. Bildet sich während dieser Zeit ein irgend erheblicher Niederschlag, so ist freie Weinsäure zugegen und unter Umständen die quantitative Bestimmung dieser und des Weinsteins nöthig.

b) Quantitative Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure.

„In zwei verschliessbaren Gefässen werden je 20 ccm Wein mit 200 ccm Aetheralkohol (gleiche Volumina) gemischt, nachdem der einen Probe zwei (bis drei) Tropfen einer 20%igen Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0,2% Weinsteinsäure) zugesetzt wurden. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16 bis 18 Stunden bei niedriger Temperatur (0°—10° C.) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltrirt, mit Aetheralkohol ausgewaschen und titrirt. Es ist zweckmässig, die Ausscheidung durch Zusatz von Quarzsand zu fördern. (Die Lösung von Kaliumacetat muss neutral oder sauer sein. Der Zusatz einer zu grossen Menge Kaliumacetat kann verursachen, dass sich weniger Weinstein abscheidet.) Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob nicht in dem Filtrat von der Gesammtweinsteinsäurebestimmung durch Zusatz weiterer zwei Tropfen Kaliumacetat von Neuem ein Niederschlag entsteht."

„In besonderen Fällen empfiehlt es sich, zur Controle folgende Methode anzuwenden:

50 ccm Wein werden zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von Quarzsand), der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Vol.-Procent und nöthigenfalls mit Hilfe eines Platinspatels sorgfältig alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter energischem Umschütteln allmählig weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Alkoholmenge 100 ccm beträgt. Man lässt verkorkt etwa 4 Stunden an einem kalten Ort stehen, filtrirt davon ab, spült den Niederschlag und wäscht das Filter mit Weingeist von 96 Vol.-Procent aus; das Filter gibt man in den Kolben mit dem übrigen zum Theil flockig-klebrigen, zum Theil krystallinischen Niederschlag zurück, versetzt mit etwa 30 ccm warmen Wassers, titrirt nach dem Erkalten die wässerige Lösung des Alkohol-

niederschlages und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, wenn zähklumpige, sich ausscheidende Pectinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure einschliessen.

Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0,5 ccm der 20procentigen mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wässeriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Wein vorhandenen freien Weinsäure erleichert. Das Ganze wird nun wie der erste Eindampfrückstand unter Verwendung von Quarzsand und Weingeist von 95 Vol.-Procent zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 ccm ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt, etwa vier Stunden kalt stehen gelassen, abfiltrirt, ausgewaschen, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten titrirt und für ein Aequivalent Alkali zwei Aequivalente Weinsteinsäure in Rechnung gebracht.

Diese Methode zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure hat vor der ersteren den Vorzug, dass sie frei von allen Mängeln einer Differenzbestimmung ist.

Zur qualitativen Bestimmung der **Aepfelsäure** werden folgende Untersuchungsmethoden vorgeschlagen:

R. Kayser[1]) dunstet 100 ccm Wein auf die Hälfte ein, übersättigt mit Natriumcarbonat, versetzt in einem graduirten Schüttelcylinder von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Baryumchloridlösung, füllt mit Wasser zu 100 ccm auf, schüttelt tüchtig um und lässt 12—24 Stunden stehen. Von den Säuren des Weines bleiben nur Aepfelsäure und Essigsäure in Lösung. Die Lösung wird abfiltrirt, ein aliquotes Quantum (10—20 ccm) mit HCl im Ueberschuss versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand enthält nur neutrale Chloride und freie Aepfelsäure, die durch Titration bestimmt wird. Bei dem Abdampfen mit HCl und dem Erhitzen zur Trockne zersetzen sich aber nicht unerhebliche Mengen von Aepfelsäure.

C. Schmitt und C. Hiepe[2]) schreiben folgenden Gang vor: 200 ccm Wein werden auf die Hälfte concentrirt und erkaltet mit

---

[1]) „Die Weinanalyse“ von Dr. M. Barth, Seite 25.
[2]) „Die Weinanalyse“ von Dr. M. Barth, Seite 27.

Bleiessig bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Nach einiger Zeit wird der Bleiniederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Er wird mit heissem Wasser aufgenommen und heiss durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf ca. 50 ccm eingedampft, mit Kalilauge neutralisirt und weiter concentrirt. Man versetzt mit einem Ueberschuss einer gesättigten Lösung von Calciumacetat, lässt unter öfterem Umrühren 4—6 Stunden stehen, filtrirt und wäscht aus, bis Filtrat und Waschwasser 100 ccm betragen. Der Niederschlag ist weinsteinsaurer Kalk; er wird durch heftiges Glühen in Aetzkalk übergeführt, in 10 bis 15 ccm Normal-HCl gelöst und der Säureüberschuss mit Alkaliflüssigkeit zurücktitrirt. Für jeden ccm Normal-HCl, der durch Aetzkalk gesättigt worden ist, werden 75 mgr Weinsteinsäure berechnet und der erhaltenen Menge 28,6 mgr zuaddirt (Löslichkeit des weinsteinsauren Kalks in 100 ccm Wasser). Die Summe repräsentirt die in 200 ccm Wein enthaltene Gesammtweinsteinsäuremenge.

Das Filtrat vom weinsteinsauren Kalk wird auf 20—30 ccm concentrirt und erkaltet mit dem dreifachen Volum 96procentigem Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen; er besteht aus den Kalksalzen der Aepfelsäure, Bernsteinsäure, der in Lösung gebliebenen Weinsteinsäure und Schwefelsäure; man löst ihn in heissem Wasser und nicht zuviel Salzsäure und fällt den Kalk durch Versetzen mit Kaliumcarbonat bis zur eben alkalischen Reaction, filtrirt den Kalkniederschlag ab und hat im Filtrat wieder die Kalisalze der betreffenden Säuren. Man neutralisirt mit Essigsäure, verdampft bis auf einen kleinen Rest und fällt siedend heiss mit Baryumchlorid. Der Niederschlag ist bernsteinsaurer und schwefelsaurer Baryt, er wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt und im Filtrat der der Bernsteinsäure entsprechende Baryt mit Schwefelsäure bestimmt. 223 schwefelsaurer Baryt entsprechen 118 Bernsteinsäure. Auf dem Filter bleibt reiner schwefelsaurer Baryt zurück. Die gefundene Menge Schwefelsäure und Bernsteinsäure als Kalksalze berechnet, 28,6 mgr weinsteinsaurer Kalk hinzuaddirt und diese Summe von der Gesammtmenge der Kalksalze (Alkoholniederschlag) subtrahirt, ergibt den äpfelsauren Kalk, von welchem 172 mgr 134 mgr Aepfelsäure entsprechen.

Das Bestreben war nun zunächst darauf gerichtet, die beiden vom kaiserlichen Reichsgesundheitsamte veröffentlichten Methoden

zur Bestimmung des **Weinsteins und der freien Weinsäure,** von denen die erstere (Alkoholätherfällung) der Kürze wegen mit A, die zweite (Alkoholfällung) mit B bezeichnet werden soll, auf ihre Zuverlässigkeit und die Uebereinstimmung der nach beiden Vorschriften erhaltenen Zahlen unter einander zu prüfen, da wohl anzunehmen war, dass in den von obiger Reichsanstalt veröffentlichten und empfohlenen Untersuchungsmethoden die Fehler früherer ähnlicher Arbeiten nach Möglichkeit vermieden worden seien.

Die zur Untersuchung herangezogenen Weine waren Burgunder, Bordeaux und spanische Weine; ihr Gehalt an Weinstein und freier Weinsäure ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Weinsorte		Jahrgang	Weinstein %			Weinsäure %	
						Differenz von	
			A		B	A	B
			Mit Kal. ac.	Ohne Kal. ac.			
Bordeaux		1887	0,2726	0,2632	0,3008	0,0094	0,018
		1886	0,1034	0,0846	0,1034	0,0188	Nichts
		1884	0,0846	0,0846	0,0940	Nichts	„
		1881	0,1222	0,1128	0,13536	0,0094	„
		1880	0,1739	0,1640	0,1880	0,0099	„
		1879	0,1316	0,141	0,1504	Nichts	„
Burgunder		1887	0,1880	0,1880	0,17296	„	0,018
		1885	0,2162	0,2162	0,2256	„	Nichts
		1881	0,1648	0,141	0,1504	0,0238	0,024
		1877	0,1974	0,1692	0,19176	0,0282	Nichts
Spanische Weine	Rioja	?	0,0846	0,0752	0,0940	0,0094	„
	Aragon.	?	0,0846	0,0846	0,1128	Nichts	„
	Huesca	?	0,1316	0,1034	0,14288	0,0282	0,0108

Sämmtliche Weine waren Rothweine.

Aus den erhaltenen Zahlen ergibt sich, dass die vorstehenden Untersuchungsmethoden (A und B) einmal an leichter Ausführbarkeit und Einfachheit nichts zu wünschen übrig lassen, dann aber auch, dass sie, wenn man entweder nach A oder nach B arbeitet, unter einander sehr gut übereinstimmende Resultate liefern.

Noch mit der genaueren Prüfung dieser Methoden beschäftigt, erschien die neueste Studie über denselben Gegenstand von Dr. B. Haas[1]), die sofort einer Controle unterzogen wurde.

B. Haas gibt folgendes Verfahren an zur Bestimmung des **Weinsteins:**

50 ccm Wein werden in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade auf 3 bis höchstens 5 ccm abgedampft, nach dem Erkalten 100 ccm 95procentiger Alkohol unter öfterem Umrühren hinzugefügt, die Schale mit einer Glasplatte bedeckt und zwei Stunden stehen gelassen. Dann wird filtrirt, sowohl Schale als Filter mit Alkohol von gleicher Stärke ausgewaschen, das Filter in ein kleines Becherglas gebracht, der an der Schale noch haftende Rest des Niederschlages mit siedendem Wasser in das Glas gespült und nun der in letzterem befindliche Weinstein, nach Hinzufügung von Lackmustinctur, mit Normalkali titrirt. Das Filter muss jedoch durch Umrühren mit einem Glasstabe vollständig zerrissen und die Flüssigkeit vor dem Eintritt der Endreaction erhitzt werden, wenn man sicher sein will, dass aller Weinstein neutralisirt wurde.

Am bequemsten, raschesten und mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmt man den Gehalt eines Weines an Weinstein und freier Weinsäure nach B. Haas wie folgt:

In zwei Porcellanschalen werden mittelst einer Pipette je 50 ccm Wein, dessen Säuregehalt vorher ermittelt wurde, gebracht, hierauf wird in die eine Schale von einer 9 procentigen Kaliumcarbonatlösung soviel hinzugefügt, dass die Hälfte der vorhandenen freien Säure gesättigt ist (1 ccm dieser Lösung = 0,1 gr Weinsäure).

Die in beiden Schalen befindlichen Flüssigkeiten werden dann auf dem Wasserbade auf 3 bis höchstens 5 ccm eingedampft und zu dem halb neutralisirten Weine soviel Eisessig zugefügt, dass auf je 0,1 gr neutralisirter Säure 0,2 ccm Eisessig kommen. Hierauf werden zu beiden Abdampfrückständen je 100 ccm 95procentiger Alkohol nach und nach, unter öfterem Umrühren, zugesetzt, die Schalen mit Glasplatten bedeckt und zwei Stunden stehen gelassen. Endlich wird filtrirt und weiter so verfahren, wie vorher bei der Weinsteinbestimmung angegeben wurde. Zum Titriren verwendet

---

[1]) Zeitschrift für Nahrungsmittelchemie und Hygiene, Jahrg. II, No. 6, pag. 99.

man am besten Kalilauge, von welcher 1 ccm = 0,01 gr Weinsäure = 0,02508 gr Weinstein und daher 0,02 gr freier Weinsäure im Liter entspricht.

Untersucht wurden nach der Vorschrift von B. Haas drei Burgunder Rothweine, die in vorhergehender Tabelle als Jahrgänge 1887, 1885 und 1881 aufgeführt sind. Die Resultate der Untersuchung, zum Vergleiche zusammengestellt mit den nach den beiden Methoden des Kaiserlichen Reichsgesundheitsamtes erhaltenen Zahlen waren folgende:

Jahrgang	Methode des Reichsgesundheitsamtes				Methode von B. Haas		
	Weinstein		Weinsäure		Weinstein		Weinsäure
	Nach A	Nach B	Differenz von A	Nach B	Mit Kal. carb.	Ohne Kal. carb.	Differenz beider
1887	0,1880	0,17296	—	0,018	0,2632	0,25192	0,01128
1885	0,2162	0,2256	—	—	0,28952	0,27072	0,0188
1881	0,141	0,1504	0,0238	0,024	0,20304	0,19552	0,00752

Aus den in vorstehender Tabelle niedergelegten Zahlenwerthen für die Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure geht deutlich hervor, dass die Methode von B. Haas vor derjenigen des Reichsgesundheitsamtes wohl nur die Kürze der Zeit, welche zu ihrer Ausführung erforderlich ist, voraus hat, dass die Prüfungsresultate dagegen eine wirkliche Verbesserung der Untersuchungsmethoden keinesfalls erweisen. Ausserdem haften der Methode von B. Haas Mängel an, die durchaus nicht dazu führen dürften, derselben begeisterte Anhänger zu verschaffen. Sobald man nämlich zu dem auf 3—5 ccm abgedampften Wein Eisessig und Alkohol unter Umrühren zufügt, erfolgt — bei Rothweinen wenigstens — eine sofortige, dunkelbraune, harzig-pulverige Abscheidung, die beim nachherigen Ausspülen der Schale mit kochendem Wasser wieder gelöst werden, in das Kölbchen mit der zu titrirenden Flüssigkeit gelangen, dieselbe stark braun färben und eine exacte Titration überaus erschweren.

Die Behauptung verschiedener Chemiker, dass die **freie Weinsäure** im Wein entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringen Mengen enthalten sei, veranlasste zu untersuchen, ob durch den Zusatz von Kaliumacetat zum Filtrat nach Methode B wirklich freie Weinsäure als Weinstein gefällt werde, oder ob die durch die Titration mit Alkali bestimmte Acidität andere Ursachen habe.

Zur Untersuchung wurden zwei Tiroler Weine, ein Rothwein und ein Weisswein gewählt, die nach der Methode B, als der bis dahin zuverlässigsten, für Weinstein und Weinsäure folgende Zahlen ergaben:

	Rothwein 1887	Weisswein 1887
	%	%
Weinstein	0,2068	0,1692
Weinsäure	0,018	0,0282

Dieselben Weine wurden nun in der Weise untersucht, dass im Filtrat der Kalizusatz weggelassen wurde. Das Filtrat wurde vielmehr durch Destillation vom Alkohol und der wässerige Rückstand durch nochmalige Destillation mit Wasserdämpfen von allen flüchtigen Säuren befreit. Der Destillationsrückstand musste nun, abgesehen von den anderen eventuell vorhandenen nichtflüchtigen Säuren, alle freie Weinsäure enthalten, wenn solche wirklich vorhanden war. Um den schädlichen Einfluss des Farbstoffes auf die Erkennung der sauren Reaction mittelst Lackmuspapier, sowie auf den Nachweis der Weinsäure, zu beseitigen, wurde die zu untersuchende Flüssigkeit durch wiederholtes Filtriren durch absolut säurefreie frischgeglühte Thierkohle vollständig entfärbt und nun auf Acidität überhaupt mit blauem Lackmuspapier geprüft. Die Reaction zeigte sich nun verhältnissmässig so stark sauer, dass sie unmöglich (es ist hier obiger Rothwein gemeint) der Weinsäure allein zukommen konnte, was noch mehr daraus ersichtlich ward, dass eine mit der gleichen Weinsäuremenge (0,02 : 100) hergestellte Lösung eine entschieden geringere saure Reaction zeigte. Eine qualitative Prüfung ergab nur das Vorhandensein von Phosphorsäure, während Weinsäure auf keine Weise nachzuweisen war.

Der Weisswein, in gleicher Weise untersucht, zeigte dieselbe saure Reaction und das Vorhandensein von Phosphorsäure, doch

konnte neben dieser auch Weinsäure in geringen Mengen nachgewiesen werden.

Aus diesen Untersuchungen geht zur Genüge hervor, dass der durch Titration gefundene Weinstein resp. die daraus berechnete Weinsäure keine genaue Wiedergabe ist der wirklich vorhandenen Weinsäure, dass vielmehr auch geringe Mengen anderer sauer reagirender Körper durch Alkohol mitgefällt werden, die, wie der Nachweis der Phosphorsäure im Weinsäuredestillationsrückstand und die dadurch bedingte grössere Acidität desselben beweist, wohl nur saure Phosphate sein dürften.

Nachdem somit bewiesen war, dass durch die Alkoholfällung neben dem Weinstein, in welchem die event. vorhandene freie Weinsäure durch den Zusatz von Kaliumacetat übergeführt wurde, noch andere saure Substanzen, wenn auch nur in geringer Menge, zur Abscheidung gelangen und die Titration beeinflussen, mussten die Arbeiten in diesem Sinne auch nochmals auf die ursprüngliche Weinsteinbestimmung ausgedehnt werden.

Zu diesem Zwecke wurde ein **Tiroler Weisswein 1887** genau wie bisher untersucht und in demselben 0,1598% Weinstein gefunden. Genau ebenso wurden von demselben Wein nicht 50 ccm, sondern, um mehr Untersuchungsmaterial zu haben, 200 ccm zur Abscheidung des Weinsteins mit Alkohol behandelt, der ausgeschiedene Weinstein auf's Filter gebracht und bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Filtrates mit Alkohol ausgewaschen. Nun wurde das Filter in den Erlenmeyer-Kolben, in welchem die ursprüngliche Abscheidung des Weinsteins vor sich gegangen war, zurückgegeben, mit kochendem Wasser übergossen, das Filter mit dem Glasstab völlig zerkleinert und die Flüssigkeit durch ein neues Filter in eine Platinschale filtrirt. (NB. Der in dem Kölbchen zurückbleibende Filterrest wurde mehrmals mit entsprechenden Mengen heissen Wassers behandelt, um auch die letzten Spuren von Weinstein in Lösung zu bringen.)

Das Filtrat wurde hierauf zur Trockne eingedampft und bei bedeckter Platinschale mit äusserster Vorsicht verascht, auch hierbei die Temperatur nicht zu hoch gesteigert, um jedes Verflüchtigen von Alkalisalzen zu verhindern; das Weissbrennen der Asche erfolgte vielmehr unter Wasserzusatz, Eindampfen und erneutem vorsichtigen Glühen. Die Asche wurde nun mit destillirtem Wasser aufgenommen und in ein Kölbchen gespült zum Zwecke einer Kohlensäurebestimmung.

Bekanntlich verwandelt sich der Weinstein beim Glühen in mit Kohle gemengtes Kaliumcarbonat nach folgender Gleichung:

$$2\,C_4H_5KO_6 = K_2CO_3 + 5\,C + 5\,H_2O + 2\,CO_2.$$

Nun gibt $K_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O + CO_2$, mithin geben 2 Mol. Weinstein 1 Mol. CO_2. Entsprach demnach die gefundene CO_2 dem titrirten Weinstein, so war erwiesen, dass eben nur Weinstein titrirt wurde und keine anderen sauer reagirenden Körper.

Die Kohlensäurebestimmung erfolgte in der Weise, dass die sorgfältig in ein Kölbchen gespülte Asche durch Salzsäure, welche aus einem Scheidetrichter zufloss, langsam sersetzt und die entweichende Kohlensäure erst durch ein grösseres Chlorcalciumrohr — um alle Feuchtigkeit zurückzuhalten — dann zur Absorption in einen mit Kalilauge gefüllten Kugelapparat mit anhängendem Kaliröhrchen geleitet wurde. An dem Kaliröhrchen befand sich noch ein Chlorcalciumrohr, um jede unfreiwillige Gewichtsvermehrung des Kaliröhrchens bezw. des CO_2-Absorptionsapparates durch Feuchtigkeit zu verhindern. Gleich beim Beginn der Operation wurde durch einen an letztgenanntes Chlorcalciumrohr befestigten Aspirator ein Strom Luft durch den Apparat gesaugt, der vorher durch 2 grosse, mit einander verbundene Kaliröhren geleitet und so absolut frei von CO_2 geworden war. Nach genügendem Zufluss von Säure wurde überdies obiger Entwicklungskolben noch bis zum beginnenden Sieden erhitzt, um auch die letzten Spuren etwa noch zurückgebliebener CO_2 zum Entweichen zu bringen. Die so gefundene CO_2 betrug 0,015 %. Rechnet man die titrirte Weinsteinmenge auf CO_2 um, so erhält man 0,0187 CO_2.

Die von der Kohlensäurebestimmung herrührende salzsaure Lösung der Asche, auf Kalium untersucht, ergab 0,052 % Kalium.

Aus dem titrirten Weinstein würde sich ein Kaliumgehalt, durch Berechnung gefunden, ergeben von 0,0331 %.

Ein anderer **Tiroler Rothwein (Special 1887),** in gleicher Weise untersucht, ergab:

Weinstein, gefunden durch Titration . . . . . = 0,2162 %,
Kohlensäure aus dem gefällten und geglühten Weinstein = 0,019 %,
Weinstein, aus der gefundenen CO_2 berechnet . . = 0,162 %,
Kalium, aus der wie oben salzsauren Lösung . . . = 0,065 %,
Kalium, berechnet auf den titrirten Weinstein . . . = 0,0448 %.

Um nun zu erfahren, ob in dem durch Alkohol gefällten Weinstein ausserdem noch saure Salze enthalten seien, vielleicht saure Phosphate, wurde ein Weinsteinniederschlag aus 100 ccm Wein nach dem Abfiltriren und Auswaschen wieder sammt Filter in den Erlenmeyer-Kolben zurückgegeben, in kochendem Wasser gelöst, durch Thierkohle stets heiss filtrirt und so entfärbt, worauf das Filtrat in zwei Theile getheilt wurde.

Der eine Theil, neutralisirt, gab, mit Silbernitrat versetzt, einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure löste; die Gegenwart von Phosphaten war somit erwiesen.

Der andere Theil wurde eingedampft, geglüht, mit kaltem Wasser theilweise gelöst und filtrirt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag mithin Gegenwart von pyrophosphorsaurem Alkalie. Der in kaltem Wasser unlösliche Theil in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, gab mit Ammonmolybdat ebenfalls schwache Phosphorsäurereaction.

Nun wurde mit demselben Wein (Special 1887) folgendermassen verfahren:

Die Weinsteinniederschläge auf aschefreiem Filter von zweimal je 100 ccm Wein wurden wie bekannt verascht. Die Asche des einen Weinsteinniederschlages wurde mit kaltem Wasser unter Umrühren behandelt und das Unlösliche abfiltrirt. Dasselbe, qualitativ untersucht, ergab das Vorhandensein von Ca, Mg (Spur Ka.), H_2SO_4 und H_3PO_4. Das Filtrat dagegen ergab Ka, Na, Spuren von Ca, H_3PO_4, wenig H_2SO_4 und Spuren von Cl. Die Asche des zweiten Weinsteinniederschlages wurde ebenso wie vorher behandelt, nur wurde der Niederschlag und das Filtrat — jedes für sich — der Kohlensäurebestimmung unterworfen.

Hierbei ergab das Filtrat an $CO_2 = 0{,}0185\ \%$. Der Niederschlag dagegen zeigte keine Kohlensäureentwicklung.

Zuletzt wurde noch der Wein als solcher, und zwar 100 ccm eingedampt, im Lufttrockenschranke bei 130° C. vollständig ausgetrocknet und dann verascht, wobei von Zeit zu Zeit die restirende Kohle mit einem kleinen Pistill zu Pulver zerrieben, mit Wasser befeuchtet, eingetrocknet und von Neuem geglüht wurde. Die Asche in ihrer Gesammtheit mit Wasser aufgenommen und wie bisher auf CO_2 geprüft, ergab $= 0{,}016\ \%\ CO_2$.

In derselben Weise wurden noch weitere Weinsorten untersucht und zwar:

Tiroler Rothwein (Special 1886). Die Bestimmungen erfolgten auch in derselben Reihenfolge wie bei dem vorhergehenden Wein mit folgendem Resultat:

Weinstein, gefunden durch Titration . . . . . = 0,1992 %,
Weinsäure, gefunden durch Titration . . . . . = 0,024 %,
Kohlensäure aus dem gefällten und geglühten Weinstein = 0,018 %,
Weinstein, berechnet aus der gefundenen CO_2 . . = 0,154 %,
Kalium aus der salzsauren Lösung . . . . . = 0,049 %,
Kalium, berechnet auf den titrirten Weinstein . = 0,0413 %.

Die Prüfung auf saure Phosphate ergab ein gleiches Resultat.

Die qualitative Prüfung ergab das Fehlen von Calcium im Filtrat.

Die CO_2-Bestimmung des im Wasser Unlöslichen fiel negativ aus, das Filtrat davon ergab an $CO_2 = 0{,}017$.

Der Wein als solcher verascht und daraus die CO_2 bestimmt, ergab 0,02 CO_2.

Ein anderer **Tiroler Rothwein 1887** ergab:

Weinstein, gefunden durch Titration . . . . . = 0,1316 %,
Weinsäure, gefunden durch Titration . . . . . = — %,
Kohlensäure aus dem gefällten und geglühten Weinstein = 0,011 %,
Weinstein, aus der gefundenen CO_2 berechnet . . = 0,094 %,
Kalium aus der salzsauren Lösung . . . . . = 0,041 %,
Kalium, berechnet auf den titrirten Weinstein . = 0,0273 %.

Die Prüfung auf saure Phosphate wie beim vorhergehenden Wein, desgleichen die qualitative Untersuchung.

Die Kohlensäurebestimmung ergab nur im Filtrat 0,0125 CO_2.

Der Wein als solcher ergab 0,0145 CO_2.

Die Resultate dieser vier auf solche Weise untersuchten Weine geben, übersichtlich geordnet, folgende Tabelle:

Weinsorte	Weinstein, gefunden durch Titration	Weinsäure, desgleichen	CO_2, aus der Gesammtweinasche	Weinstein, auf die gefundene CO_2 berechnet	Kalium, aus der salzsauren Lösung d. Asche nach der kohlens.-Bestimmg.	Kalium, berechnet auf d. durch Titration gefundenen Weinstein	Weinsteinasche mit Wasser aufgenommen, davon		CO_2 aus der Weinasche
							CO_2 aus dem Unlöslichen	CO_2 aus dem in Wasser Löslichen	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Tiroler Weisswein 1887 . . .	0,1598	—	0,015	0,129	0,052	0,0331	—	0,015	0,019
Tiroler Rothwein (Special 1887)	0,2162	—	0,019	0,162	0,065	0,0448	—	0,0185	0,016
Tiroler Rothwein (Special 1886)	0,1992	0,024	0,018	0,154	0,049	0,0413	—	0,017	0,02
Tiroler Rothwein 1887 . . .	0,1316	—	0,011	0,094	0,041	0,0273	—	0,0125	0,0145

Aus den Zahlenwerthen in vorstehender Tabelle ergeben sich nun folgende Schlüsse:

Die Kohlensäurebestimmungen aus dem gefällten und durch Veraschen in Kaliumcarbonat übergeführten Weinstein ergeben, auf Weinstein umgerechnet, stets eine geringere Menge an Weinstein, als diejenige ist, welche durch die Titration direct erhalten wurde. Daraus folgt, dass bei der alkoholischen Weinsteinfällung auch noch geringe Mengen saurer Salze und zwar, wie aus den angeführten Untersuchungen hervorgeht, saurer Phosphate mitgefällt und mittitrirt werden.

Berücksichtigt man die Kaliumbestimmungen, so ergibt sich, dass die nach der Bestimmung der CO_2 aus der salzsauren Lösung der Weinsteinasche erhaltenen Kaliummengen stets grösser sind, als die auf den titrirten Weinstein berechneten, also auch grösser als die des Weinsteins, welcher der gefundenen Kohlensäure entsprechen würde.

Dies ist nun nicht ein Beweis dafür, dass die durch Titration gefundenen höheren Weinsteinmengen wirklich den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen, sondern erklärt sich dadurch, dass die mitausgefällten und zur Titration gelangenden sauren Salze zum grössten Theil, ja vielleicht ausschliesslich, Kaliumsalze sind, welche Annahme auch schon dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass beim Nachweis der sauren Phosphate hauptsächlich saure Phosphate der Alkalien gefunden wurden. Nun ist aber, wie die qualitative Analyse erweist, ausser Kalium kein anderes Alkali im Weinsteinniederschlage enthalten, — die vorhandenen Spuren von Natrium können hier ja kaum in Betracht kommen —, folglich muss das überschüssige Kalium an die gefundenen Mineralsäuren (Phosphorsäure) als saures Salz gebunden sein.

Sind nun aber saure Phosphate der Alkalien im Weine enthalten und werden dieselben, was ja im Laufe der Arbeit bewiesen wurde, durch den Alkohol zugleich mit dem Weinstein theilweise mitausgefällt, so kann die auf der Titration des Weinsteins beruhende Bestimmung desselben auch nicht genau den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen, es hat denn vielmehr die Annahme, dass richtigere Resultate erzielt werden durch die Veraschung des Weinsteins, also Ueberführung desselben in Kaliumcarbonat und Berechnung des Weinsteins aus der durch Salzsäure entwickelten CO_2, von vornherein grössere Wahrscheinlichkeit für sich.

Um nun aber überzeugend nachweisen zu können, dass die Kohlensäurebestimmung in der That das einzige Mittel ist, die wirklich vorhandenen Mengen von Weinstein zu erkennen, musste noch die Möglichkeit berücksichtigt werden, dass bei der Veraschung des Weinsteinniederschlages eine theilweise Umsetzung der sauren Phosphate mit dem gebildeten Kaliumcarbonat stattgefunden haben konnte, wodurch eventuell ein Verlust an Kohlensäure eingetreten wäre. Diese Vermuthung erwies sich auch als zutreffend, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgeht.

In einem **Moselwein** wurde nämlich wie bisher durch Titration die Weinsteinmenge bestimmt zu 0,3102 gr.

Von demselben Wein (Fasswein), der überhaupt den folgenden Untersuchungen zu Grunde lag, wurde der erhaltene Weinsteinniederschlag verascht und daraus wie bisher die CO_2 bestimmt zu 0,025 = 0,216 Weinstein.

Ein aus einer gleichen Quantität Wein auf demselben Wege erhaltener Weinsteinniederschlag wurde in kochendem Wasser sorgfältig gelöst, die Lösung aber nun mit $^1/_{10}$ Normalkali **genau** neutralisirt, eingedampft, verascht und nun daraus die CO_2 bestimmt; dieselbe betrug 0,059 CO_2 = 0,251 Weinstein.

Controlversuche führten zu ganz denselben Resultaten, woraus ersichtlich, dass bei der einfachen Veraschung des Weinsteinniederschlages thatsächlich eine theilweise Umlagerung resp. ein Verlust an CO_2 stattfindet, der aber völlig verhindert wird, wenn der gelöste Weinsteinniederschlag vor dem Veraschen **genau** (!) neutralisirt wurde. Eine absolut genaue Neutralisation ist unbedingt nothwendig.

Eine Prüfung auf freie Weinsäure in demselben Weine mittelst Titration ergab 0,026 Weinsäure, eine CO_2-Bestimmung der Weinsäure- resp. Weinsteinfällung nach vorheriger Neutralisation mit $^1/_{10}$ Normalkali dagegen keine CO_2, mithin auch keine freie Weinsäure.

Die Erwägung, dass in neutralen Lösungen der Weinsäure resp. ihrer Salze diese durch neutrales Calciumchlorid gefällt werden, veranlasste mich zu einem Versuche nach dieser Richtung hin.

Es wurden 100 ccm desselben Weines genau neutralisirt, auf die Hälfte eingedampft und mit einem Ueberschuss einer neutralen Chlorcalciumlösung versetzt, hierauf 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit wurde der gebildete körnig-krystallinische, durch

mitgefällte Pectinstoffe bräunlich schleimige Niederschlag abfiltrirt, verascht und die CO_2 daraus bestimmt. Diese betrug 0,056 CO_2 = 0,239 Weinstein. Da der so gefundene Weinstein diejenige Weinsteinmenge nicht erreichte, welche gefunden worden war durch die CO_2-Bestimmung aus dem durch die Alkoholfällung erhaltenen, neutralisirten und dann veraschten Weinsteinniederschlage, nämlich 0,251 Weinstein, so lag die Vermuthung nahe, dass beim Veraschen des gefällten weinsauren Kalkes, trotzdem die Veraschung ungemein schnell und leicht sich ausführen liess, dennoch eine, wenn auch nur geringe Ueberführung des gebildeten Calciumcarbonates in Calciumoxyd stattgefunden habe, wodurch sich der Verlust an CO_2 erklären liess. Es wurde daher eine neue Quantität eines ebenfalls aus 100 ccm Wein erhaltenen Chlorcalciumniederschlages durch Glühen über dem Gebläse bis zum constanten Gewichte direct in Aetzkalk übergeführt und gewogen.

Derselbe betrug 0,091 CaO = 0,302 Weinstein, mithin mehr Weinstein als 0,251 gr, was mich veranlasste, den Aetzkalk näher zu untersuchen, wobei neben Calcium als einziger Base noch Phosphorsäure gefunden wurde. Es musste mithin durch das überschüssig zugesetzte Calciumchlorid eine Umsetzung mit den Phosphaten des Weines stattgefunden haben, also eine Vermehrung des Calciumchlorid-Niederschlages um diejenige Menge Ca erfolgt sein, welche der im Calciumchlorid-Niederschlag enthaltenen Phosphorsäure entsprechen würde, die dann von der gefundenen Gesammtmenge Kalk abzuziehen war, sollte die Umrechnung auf Weinstein zu richtigen Resultaten führen.

Fs wurden nun weitere Versuche in der Weise angestellt, dass einmal je 100 ccm neutralisirten Weines mit gleichviel ccm ein und derselben Chlorcalciumlösung versetzt und der so entstehende Niederschlag durch starkes Glühen in mit Calciumphosphat gemischtes Calciumoxyd übergeführt wurde, in welchem Calcium und Phosphorsäure zweimal gewichts- und zweimal massanalytisch bestimmt wurden. Die Ausführung der Massanalyse erfolgte in der Weise, dass der geglühte Niederschlag in ein Becherglas gespült und nur mit einer $^1/_{10}$ Normalsalzsäure mit Lackmus als Indicator, bis zur Ueberführung des Calciumoxydes in neutrales Salz versetzt wurde, worauf die Lösung eingedampft, mit Essigsäure aufgenommen und mit Uranacetat die Phosphorsäure bestimmt wurde. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

A. Durch Gewichtsanalyse:

1. Ca = 0,068
P_2O_5 = 0,012 = 0,01 Ca

0,068 Ca
— 0,01 „
0,058 Ca = 0,272 weinsaurer Kalk, resp. Weinstein.

2. Ca = 0,062
P_2O_5 = 0,015 = 0,0126 Ca

0,062 Ca
— 0,0126 „
0,0494 Ca = 0,2321 Weinstein.

B. Durch Massanalyse.

1. Ca = 0,070
P_2O_5 = 0,022 = 0,018 Ca

0,070 Ca
— 0,018 „
0,052 Ca = 0,244 Weinstein.

2. Ca = 0,075
P_2O_5 = 0,02 = 0,016 Ca

0,075 Ca
— 0,016 „
0,059 Ca = 0,276 Weinstein.

Die so gefundenen Zahlen weisen überzeugend nach, dass die durch die CO_2-Bestimmung aus dem durch Alkohol gefällten und genau neutralisirten Weinsteinniederschlage erhaltenen Zahlenwerthe für Weinstein die allein richtigen sind, da die Calciummengen, sowohl gewichts-, wie massanalytisch gewonnen, ganz gut übereinstimmen und auf weinsauren Kalk resp. Weinstein umgerechnet, dem durch die CO_2-Bestimmung gefundenen Werth für Weinstein, nämlich 0,251 gr, sehr nahe kommen. Die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranacetat ist insoferne mit Schwierigkeiten verknüpft, als man — in einer Probe wenigstens — den Moment, wo eben alle Phosphorsäure ausgefällt wurde, kaum mit der Genauigkeit zu fassen im Stande sein dürfte, welche bei der Bestimmung so kleiner Mengen Phosphorsäure unbedingt gefordert werden muss, es wird vielmehr die Gewichtsanalyse nicht zu umgehen sein zur Correctur der auf Weinstein zu berechnenden Calciummengen, resp. es wird sich empfehlen, die Bestimmung des Weinsteins (sowie die der Weinsäure im neutralisirten alkoholischen Filtrat) nur durch die CO_2-Bestimmung in oben angeführter Weise auszuführen, weil diese Methode leicht und verhältnissmässig

schnell ausgeführt werden kann und sehr genau übereinstimmende Resultate liefert, da bei der Operation ein Verlust an Material völlig ausgeschlossen ist.

Um zu beweisen, dass die durch die CO_2-Bestimmung des genau neutralisirten Weinsteinniederschlages durch Umrechnung gefundene Weinsteinmenge die Höhe der durch Titration gefundenen deshalb nicht erreicht, weil bei der Behandlung des concentrirten Weines mit Alkohol mit dem Weinstein auch saure Salze ausgefällt werden, konnte mir der qualitative Nachweis saurer Phosphate nicht genügen, es musste vielmehr auch mein Bestreben sein, die im Weinsteinniederschlage enthaltenen Basen und Säuren quantitativ zu bestimmen, um so einen besseren Einblick in die Constitution der zu berücksichtigenden Salze zu erlangen.

Zu diesem Zwecke wurde obiger Fasswein ausgewählt, welcher im veraschten Weinsteinniederschlage folgende Basen und Säuren aufwies:

Fe, Ca, Mg, Ka, Na,
SO_3, P_2O_5, Cl, CO_2.

Die quantitative Bestimmung des aus 1000 ccm Wein erhaltenen Weinsteinniederschlages ergab folgende Zahlen:

Auf je 100 ccm Wein berechnet;

Ca = 0,012
Fe = 0,01
Mg = 0,007
Ka = 0,114
Na = 0,0045
SO_3 = 0,028
P_2O_5 = 0,0724
Cl = 0,005.

Zur Erklärung dieser Zahlen wird es sich empfehlen, von 0,114 Kalium gleich von vorneherein diejenige Kaliummenge abzuziehen, welche der durch die CO_2-Bestimmung gefundenen Weinsteinmenge entspricht, also für 0,251 Weinstein = 0,052 Kalium, mithin kann noch in Berechnung gezogen werden 0,062 Kalium.

Magnesium, offenbar an Phosphorsäure gebunden, verlangt als neutrales Phosphat — als solches ist es jedenfalls anzusehen, da Mg in dem wässerigen Auszuge des veraschten Weinsteinniederschlages nicht nachzuweisen war —, 0,0137 P_2O_5.

Eisen, in den Pflanzen erfahrungsgemäss als Phosphat zugegen, erfordert 0,009 P_2O_5.

Kalium, laut qualitativer Analyse als saures Phosphat aufzufassen, braucht, hier als secundäres Salz angenommen, 0,056 P_2O_5.

Natrium, an Chlor gebunden, verlangt 0,0069 Cl.

Calcium, jedenfalls als Sulfat (Gyps) vorhanden, erfordert 0,024 SO_3.

Es bleibt mithin von Säuren übrig 0,004 SO_3, dagegen fehlen 0,0019 Cl und 0,0063 P_2O_5.

Da Kalium als K_2HPO_4 in Anrechnung gebracht wurde, so wird $^1/_3$ seiner Phosphorsäure, nämlich 0,017 P_2O_5 die Weinsteintitration beeinflussen können, resp. 0,028 Ka zur Neutralisation nöthig haben. Diese Kaliummenge ist enthalten in 7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, welche wieder entsprechen 0,1316 Weinstein. Wird diese Weinsteinmenge zu der durch die CO_2-Bestimmung gefundenen hinzuaddirt, so ergibt dies 0,251 + 0,1316 = 0,3826 Weinstein. Nun fehlt aber zur Ueberführung von 0,062 Weinstein in ein secundäres Phosphat 0,0063 P_2O_5 = 0,0486 Weinstein, kann also auf die Titration auch keinen Einfluss ausüben.

Die saure Reaction des secundären Phosphates wird also nur entsprechen 0,1316 — 0,0486 = 0,083 Weinstein. Addirt man 0,083 + 0,251, so erhält man 0,334 Weinstein, also fast genau soviel wie die durch Titration gefundene Weinsteinmenge = 0,3102 gr beträgt.

Daraus geht nun hervor, dass thatsächlich saure Salze mit dem durch Alkohol gefällten Weinstein zugleich mitgefällt und dann titrirt werden. Denn wollte man auch eine andere Sättigung der Basen und Säuren annehmen, vielleicht in der Weise, dass man einen Theil des Kaliums auf Sulfat berechnete, das Calcium aber auf Phosphorsäure, so wird der saure Charakter der Salze auch noch nicht aufgehoben werden, somit vorstehende Calculation nicht als irrige bezeichnet werden können.

Ebenso wurde nun das Filtrat von der Fällung des Weinsteins mittelst Alkohol, welches durch Titration 0,026 Weinsäure, durch Kohlensäurebestimmung nach dem Neutralisiren, Eindampfen und Veraschen keine CO_2, folglich auch keine Weinsäure ergeben hatte, qualitativ und quantitativ untersucht und in seiner Asche Ka, P_2O_5, sehr wenig SO_3 und nur minimale Mengen von Ca gefunden.

Die quantitative Untersuchung ergab:

$Ka = 0{,}012$; $P_2O_5 = 0{,}015$; $SO_3 = 0{,}0012$.

Calcium wurde auf Grund der Beobachtungen bei der qualitativen Analyse nicht weiter beachtet, jedenfalls diente es zur Sättigung der geringen Menge SO_3, wofür ja nur 0,0006 gr Ca erforderlich sind. Es bleiben also nur noch Kalium und Phosphorsäure zu berücksichtigen, welch letztere das Kalium unter der Annahme eines secund. Phosphats um 0,004 gr übersteigt, also den sauren Charakter des Kaliumphosphats von Neuem beweisen würde.

Diese durch die quantitative Analyse gefundenen höchst interessanten Aufschlüsse veranlassten die Aufmerksamkeit der Frage zuzuwenden: In welcher Form sind die anorganischen Salze im Weine enthalten?

Zu diesem Zwecke wurden 1000 ccm Wein eingedampft und verascht. Die Reinasche betrug 2,8 gr resp. 0,28 gr für 100 ccm Wein und hatte folgende Zusammensetzung:

Mineralbestandtheile der Weinasche.

		Reinasche =	0,28 gr	
				berechnet auf %
In Wasser löslicher Theil		CaO =	0,003	1,0714
		Na_2O =	0,0095	3,3928
		Ka_2O =	0,116	41,4285
		Cl =	0,0076	2,7143
		SO_3 =	0,0047	1,6785
		P_2O_5 =	0,051	18,2143
		CO_2 =	0,021	7,5
In HCl löslicher Theil	Fällung mit NH_3 I. Löslich in Essigsäure	CaO =	0,0059	2,1071
		MgO =	0,012	4,2857
		P_2O_5 =	0,0238	8,5
	Fällung mit NH_3 II. Unlöslich in Essigsäure	Fe(Me)phosphat	0,0027	0,9643
	Filtrat vor der Fällung mit NH_3	CaO =	0,0164	0,5714
		SO_3 =	0,025	8,9285
		Summa	0,2986	100,3568

Die Bestimmung von Cl, SO_3, P_2O_5 und K_2O direct in demselben Weine wurde ferner in Betracht gezogen, ebenso die Feststellung der Bestandtheile der Ammoniakfällung.

Der Wein enthielt:

K_2O = 0,1193
Cl = 0,007
SO_3 = 0,03
P_2O_5 = 0,0725.

Fällung mit NH_3.

CaO = 0,0061
MgO = 0,0135
P_2O_5 = 0,024.
Fe in Spuren.

Filtrat der NH_3-Fällung.
(Eingedampft und geglüht z. Zerstörung der weinsauren Salze.)

CaO = 0,0187
Fe(Mn)phosphat = 0,002
K_2O = 0,1185
P_2O_5 = 0,048
SO_3 = 0,027.

Ausserdem wurde wie bisher der Weinstein durch Kohlensäurebestimmung aus dem neutralisirten und veraschten Weinsteinniederschlage ermittelt und 0,2143 gr gefunden.

Ein ebensolcher Weinsteinniederschlag, sowie das Filtrat davon ergaben nach dem Veraschen folgenden quantitativen Befund:

Weinsteinniederschlag:

CaO = 0,0218
MgO = 0,0132
K_2O = 0,0795
Na_2O = 0,0062
P_2O_5 = 0,0502
SO_3 = 0,0285.

Filtrat davon:

K_2O = 0,0299
SO_3 = 0,0026
P_2O_5 = 0,0237
Cl = 0,0058.

Vergleicht man die zuletzt gefundenen analytischen Daten mit denjenigen, welche durch die Analyse der Gesammt-Weinasche erhalten wurden, so findet man, dass die letzteren mit den ersteren ziemlich genau übereinstimmen. Es genügt daher, die durch die quantitative Analyse der Gesammt-Weinasche gefundenen Zahlen zu berücksichtigen, um in die Vertheilung der Mineralbestandtheile im Weine einen Einblick zu bekommen.

In der **wässerigen Lösung** der Weinasche ist, wenigstens mit Rücksicht auf die Bestimmung des Weinsteines, die wichtigste Base unstreitig das Kali. Denn es kann im günstigsten Falle im Weine immer nur so viel Weinstein gebildet werden, als der vorhandenen Kalimenge entspricht. Ist mehr Kali vorhanden, so wird dieses natürlich auf die gefundenen Säuren bezogen werden müssen. Wird nun angenommen, dass die durch die CO_2-Bestimmung des neutralisirten Weinsteinniederschlages gefundene Weinsteinmenge die allein richtige ist, in unserem Falle = 0,2143 gr, so entspricht dieser 0,0536 K_2O; zieht man dieses von dem gefundenen Gesammtkali von vorneherein ab, also 0,116 — 0,0536, so bleibt 0,0624 Kali für die weitere Verrechnung.

Nimmt man nun an, dass das Kalium laut qualitativer Analyse früher untersuchter Weine als saures Salz, z. B. K_2HPO_4 vorhanden ist, so werden 0,0624 gr Kali verbrauchen 0,0472 P_2O_5.

Calcium, in der wässerigen Lösung der Asche offenbar nur als Sulfat vorhanden, da Calciumphosphate im Wasser ja unlöslich sind, wenn man vom primären Phosphate absieht, das durch das Glühen bei der Veraschung ja auch in Wasser unlöslich gemacht wurde, verlangt 0,0044 SO_3; es verbleibt mithin 0,0003 SO_3.

Natrium erfordert als Chlorid 0,01088 Cl, demnach fehlen 0,00328 Cl (entsprechend 0,00663 Na_2O).

Die Kohlensäuremenge entspricht 0,1809 Weinstein, d. h. bestätigt auf's Neue die Erfahrung bei früheren Untersuchungen, dass durch Veraschen des nicht neutralisirten Weinsteinniederschlages in Folge von partieller Umsetzung der Salze stets etwas Kohlensäure verloren geht.

Somit wäre die Vertheilung der wasserlöslichen Salze der Weinasche zu Ende geführt, es handelt sich nur noch um die Erklärung des geringen Minus an Chlor für das überschüssige Natron, dem jedoch ein kleines Plus an Phosphorsäure gegenübersteht, so dass nichts hindert, die Sättigung des überschüssigen Natriums durch die überschüssige Phosphorsäure anzunehmen.

Sehen wir nun zu, wie es sich mit der **salzsauren Lösung** der Weinasche verhält.

Fasst man die Magnesia als Bestandtheil eines neutralen Phosphates auf, da Magnesia ja nicht in der wässerigen Lösung der Asche nachgewiesen werden konnte, so entsprechen 0,012 MgO = 0,0142 P_2O_5.

Eisen ist nach den allgemeinen Erfahrungen in der Pflanze als Eisenoxydphosphat anzunehmen.

Es verbleiben mithin zur Umrechnung auf CaO noch 0,0096 P_2O_5:

0,0059 CaO als neutrales Phosphat verlangen = 0,0049 P_2O_5
0,0059 „ „ secund. „ „ = 0,0098 „
0,0059 „ „ primäres „ „ = 0,0147 „

Demnach ist das CaO als secundäres Phosphat aufzufassen.

Im Filtrat von der Ammonfällung, welches nur Kalk und Schwefelsäure aufweist, sättigen sich diese in der Form von Gyps in der Weise, dass 0,0016 CaO verlangen 0,0234 SO_3, mithin verbleibt ein Plus von nur 0,0016 SO_3, das so verschwindend klein ist, dass es bei der Calculation ganz unberücksichtigt gelassen werden darf.

Da nun die im Weine als solchem bestimmten Säuren — SO_3, P_2O_5 und Cl —, sowie auch insbesondere die Kalimengen mit den in der Weinasche gefundenen Bestandtheilen derselben, und da ferner auch die übrigen quantitativen Bestimmungen sich wohl in den Rahmen der durch die Berechnung gefundenen Vertheilung der Salze der Weinasche bringen lassen, so ist damit das schon von verschiedenen Chemikern vermuthete Vorhandensein saurer Salze im Weine — nach vorstehenden Untersuchungen saurer Phosphate des Kaliums und Calciums — bewiesen und damit auch die weitere Behauptung, dass die auf der Fällung des Weinsteines mittelst Alkohol und nachheriger Titration des Niederschlages beruhende Methode der Weinsteinbestimmung zu hohe Zahlenwerthe liefert, da in dem bis zur Syrupconsistenz eingedampften Weine durch Alkohol saure Phosphate zur Ausscheidung gebracht werden.

Um nun aber auch die letzten Zweifel und Bedenken gegen eine Bestimmung des Weinsteines durch Kohlensäurebestimmung des neutralisirten und veraschten Weinsteinniederschlages und Umrechnung der Kohlensäure auf Weinstein zu beseitigen, wurde eine Lösung von Salzen hergestellt, wie sie den untersuchten Weinen ungefähr entsprochen hätte, nämlich eine Lösung aus:

0,21	Weinstein	in 100 ccm Wasser.
0,056	Weinsäure	
0,159	Aepfelsäure	
0,1	K_2HPO_4	
0,02	K_2SO_4	

Diese Lösung lieferte durch directe Neutralisation mittelst Normalalkali:

1. Versuch = 0,2726 Weinstein.
2. „ = 0,27824 „

Durch Kohlensäurebestimmung aus der Asche wurde gefunden:

1. Versuch = 0,208 Weinstein.
2. „ = 0,196 „

Das Filtrat vom Weinsteinniederschlage wurde eingedampft, wie üblich mit Alkohol aufgenommen und durch Kaliumacetatzusatz die Abscheidung der Weinsäure als Weinstein bewirkt. Der gelöste Weinstein, genau wie oben weiterbehandelt, ergab:

Durch Titration	1. Versuch	= 0,068 Weinsäure.
	2. „	= 0,068 „
Durch Kohlensäure-bestimmung in der Asche	1. „	= 0,052 „
	2. „	= 0,0546 „

Hieraus folgt unzweifelhaft, dass die Kohlensäurebestimmung aus dem neutralisirten Weinsteinniederschlage (die exacte Neutralisation muss aus den früher angegebenen Gründen ganz besonders betont werden!) die einzig geeignete Methode ist, um Weinstein (und natürlich so auch Weinsäure) mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen.

Um auch eine Prüfung des Weines auf Aepfelsäure vorzunehmen, wurden 100 ccm desselben Weines nach der Vorschrift von R. Kayser (cf. Literaturnachweis) behandelt, jedoch ohne zufriedenstellendes Resultat aus folgenden Gründen:

Es hält nämlich sehr schwer, das Gemisch aus neutralen Chloriden, freier Aepfelsäure und Salzsäure auf dem Wasserbade völlig von der Salzsäure zu befreien, wenigstens kann man auch nach sehr langem Erhitzen immer noch die Bildung von Salmiakdämpfen beobachten, wenn man einen mit Ammon befeuchteten Glasstab über die erhitzte Schale hält, während man gleichzeitig deren Inhalt mit einem Spatel auflockert und durcheinander mischt. Wollte man somit die eingedampften Chloride in Wasser lösen und die Acidität der Lösung bestimmen, so würde man, auch wenn wirklich Aepfelsäure vorhanden wäre, stets zu hohe Zahlenwerthe bekommen, herrührend von der mitbestimmten Salzsäure.

Im Uebrigen möchte ich zur Beurtheilung des Werthes und der Zuverlässigkeit der Bestimmung der Aepfelsäure nach R. Kayser

auf die Entgegnung von C. Schmitt und C. Hiepe (Fresen, analytische Chemie 1882, p. 534—541) aufmerksam machen, welche sich äussern wie folgt:

„Zur Bestimmung der Aepfelsäure müssen wir die von R. Kayser ausgesprochene Meinung, dass aus mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachtem Wein durch Baryumchlorid die Weinsäure, die Bernsteinsäure und die Schwefelsäure und die überschüssig vorhandene Kohlensäure gefällt werden, für irrig erklären. Denn erstlich ist der weinsaure Baryt nicht unlöslich, sondern nur schwer löslich im Wasser, so dass immerhin eine gewisse Quantität Weinsäure in Lösung bleibt. Zweitens wird unter den herrschenden Verhältnissen die Bernsteinsäure keineswegs gefällt, da neutrale Bernsteinsäuresalze in der Kälte durch Bariumchlorid nicht gefällt werden. Drittens vernachlässigt Kayser das Volum des Niederschlages, was indessen kein principieller Fehler ist und der sich leicht eliminiren liesse. Schliesslich kommt indessen ein Punkt, der das ganze Princip der Abscheidung der Aepfelsäure als falsch erscheinen lässt. Dampft man nämlich Lösungen einer Aepfelsäure, deren Acidität vorher ermittelt wurde, unter Zusatz von HCl zur Trockne ein, so findet man nach dem Austrocknen des Rückstandes stets eine bedeutende Verminderung der Acidität. Diese Beobachtung wurde von uns gemacht und wurde uns dies von Fresenius bestätigt.“ Nachdem hierauf die Verfasser einige hierauf bezügliche Versuche mitgetheilt haben, fahren sie weiter fort:

„Es geht aus diesen Versuchen mit Gewissheit hervor, dass die Aepfelsäure beim Eindampfen mit Salzsäure einer chemischen Veränderung unterliegt, welche Thatsache vollständig hinreicht, um die Methode von Kayser als unanwendbar zu bezeichnen.“

Ebenso wie die Methode von R. Kayser führte aber auch die von C. Schmitt und C. Hiepe im Eingange dieser Arbeit mitgetheilte nicht zu einem befriedigenden Ziele, wahrscheinlich weil durch die zahlreichen, verschiedenartigen Manipulationen, welche zur Trennung der Weinsäure, Bernsteinsäure und Apfelsäure erforderlich sind, grosse Mengen Aepfelsäure verloren gehen.

Ich suchte nun zu einer Bestimmung der Aepfelsäure auf die Weise zu gelangen, dass ich das Filtrat von der Bestimmung der Weinsäure, in welchem ja die so sehr leicht lösliche Aepfelsäure noch vorhanden sein musste, durch Kochen vom Alkohol befreite, mit Kalilauge neutralisirte und mit einer neutralen Lösung von

Bleiacetat versetzte. Der entstandene Niederschlag von äpfelsaurem Blei wurde mit H_2S versetzt, von PbS abfiltrirt und das sauer reagirende Filtrat neutralisirt. Es wurde hiebei aber soviel Alkali zur Sättigung gebraucht, dass die Acidität unmöglich allein von Aepfelsäure herrühren konnte, es waren vielmehr auch noch Phosphorsäure und Schwefelsäure nachzuweisen.

Um diese abzuscheiden, wurde das Filtrat von der Weinsäurebestimmung durch Kochen vom Alkohol befreit, mit $^1/_{10}$ Normalkali neutralisirt und mit Baryumchlorid gekocht. Nach dem Abfiltriren vom schwefelsauren und phosphorsauren Baryt wurde das Filtrat noch concentrirt und mit Alkohol im Ueberschusse versetzt. Der sich an eintägigem Stehen ausgeschiedene äpfelsaure Baryt wurde in Wasser gelöst, darauf mit Bleiacetat gefällt. Dieser Niederschlag enthielt nur Aepfelsäure.

Eine Kohlensäurebestimmung aus einer Weinasche, welche vorher genau neutralisirt worden war und der eine Kohlensäuremenge lieferte, welche, auf Weinstein und Weinsäure umgerechnet, die dafür gefundenen Werthe bedeutend überstieg, führte mich auf den Gedanken, die Kohlensäurebestimmung auch zur Bestimmung der Aepfelsäure in Anwendung zu bringen. Zu diesem Zwecke stellte ich mir wieder obige Salzlösung her und verfuhr damit wie folgt:

Der Weinstein wurde wie zuletzt bestimmt, d. h. durch Eindampfen der Lösung, Fällung mit Alkohol, Lösen des Niederschlages in kochendem Wasser, genaues Neutralisiren, Veraschung und Kohlensäurebestimmung. Im Filtrat vom Weinsteinniederschlage wurde ebenso die Weinsäure bestimmt.

Nun neutralisirte ich die Salzlösung als solche genau mit $^1/_{10}$ Normalkali, dampfte ein, veraschte und bestimmte auch hieraus die Kohlensäure, die ich auf Weinstein umrechnete. Zwei derartige Versuche ergaben folgendes Resultat:

Weinstein, gefunden durch CO_2-Bestimmung { 0,2216. 0,2098.

Weinsäure, gef. d. CO_2-Bestimmung { 0,0536 = 0,0672 Weinstein. 0,054 = 0,0677 „

Weinstein, direct aus der neutralisirten Salzlösung durch Kohlensäurebestimmung gefunden:

I. Versuch = 0,1558 CO_2 = 0,7303 weinsaures Kali
= 0,6656 Weinstein.

II. Versuch = 0,1539 CO_2 = 0,7214 weinsaures Kali
= 0,6573 Weinstein.

Nun ist es zwar nicht von vornherein richtig, die durch Einwirkung von Salzsäure auf die Asche der neutralisirten ursprünglichen Salzlösung erhaltene Kohlensäure direct auf Weinstein zu berechnen, da ja auch die freie Aepfelsäure, weil sie durch die Neutralisation der Salzlösung in ein neutrales Kaliumsalz umgewandelt wurde, kohlensaures Kali und mithin auch Kohlensäure geben musste — die eventuell in Spuren vorhandene Bernsteinsäure kann hier wohl unberücksichtigt bleiben —; allein dennoch musste diese Umrechnung beibehalten werden, wenn ersichtlich werden sollte, ob der nach Abzug des Weinsteins und der Weinsteinsäure (als Weinstein berechnet) verbleibende Weinsteinrest, auf Aepfelsäure umgerechnet, der vorhandenen Aepfelsäure entspricht. Diese Vermuthung erwies sich als zutreffend, wie folgende Umrechnung beweist:

Die Salzlösung enthielt 0,159 Aepfelsäure.

I. Weinstein . . .	0,2216	Gesammt-Weinstein	0,6656
+		ab	
Weinstein f. Weinsäure	0,0672		0,2888
	0,2888	Bleibt	0,3768 Wstn.

Nun verhalten sich:

1. 2 Mol. Weinsteinn : 1 Mol. CO_2
376 : 44 = 0,3768 : x x = 0,044 CO_2.

2. 1 Mol. CO_2 : 1 Mol. äpfels. Kali = 0,044 : x
44 : 210 = 0,044 : x x = 0,21 äpfels. Kali.

3. 1 Mol. äpfels. Kali : 1 Mol. Aepfelsäure
210 : 134 = 0,21 : x x = **0,134 Aepfelsäure.**

II. Weinstein . .	0,2098	Gesammt-Weinstein	0,6573
+		ab	
Weinstein f. Weinsäure	0,0677		0,2775
	0,2775	Bleibt	0,3798 Wstn.

0,3798 Weinstein entsprechen aber, in gleicher Weise wie in Versuch I umgerechnet, **0,1351 Aepfelsäure.**

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die quantitative Bestimmung der Aepfelsäure in Salzlösungen, welche ihrer Zusammensetzung nach den natürlichen Weinen entsprechen, durch eine wie oben angegebene Kohlensäurebestimmung genügend genau erreicht wird. Ist die Bestimmung der Aepfelsäure aber in solchen Salzlösungen möglich, so wird sie unzweifelhaft auch im Weine zum Ziele führen müssen.

Die Methode wurde nun bei verschiedenen Weinen in Anwendung gebracht. Die erhaltenen Resultate sind zusammengestellt in der folgenden Tabelle, welche noch einmal eine zum Vergleich dienende Uebersicht über die im Laufe dieser Arbeit angewandten Methoden zur Bestimmung des Weinsteins, der Weinsäure und Aepfelsäure bietet.

Weinsorte	Weinstein, gefunden durch		Weinsäure, gefunden durch		Gesammtweinstein, gefunden durch CO_2-Bestimmung des neutralisirten und veraschten Weines		Weinsteinrest, nach Abzug des Weinsteins und der auf Weinstein umgerechneten Weinsäure vom Gesammtweinstein erhalten	Aepfelsäure, durch Umrechnung d. Weinsteinrestes gefunden.	Aepfelsäure, bestimmt im Filtrat vor der Weinsäurefällung mit Bleiacetat
	Titration	CO_2-Bestimmung	Titration	CO_2-Bestimmung	CO_2	= Weinstein			
Künstliche, der Zusammensetzung des Weins entsprechende Salzlösung .	1) 0,2726	0,196	1) 0,054	0,052	0,1558	0,6656	0,6656–0,2888 = **0,3768**	0,134	0,09916
	2) 0,27824	0,208	2) 0,06	0,052	0,1539	0,6573	0,6573–0,2775 = **0,3798**	0,1351	0,1072
Hattenheimer 1885 . . .	0,2162	0,1804	—	—	0,1377	0,5881	0,5881–0,1804 = **0,4077**	0,145	0,095
Deidesheimer 1886 . . .	0,2632	0,21	—	—	0,1281	0,5474	0,5474–0,21 = **0,3374**	0,12	0,072
Wein aus Algier	0,3068	0,26	0,072	0,058	—	—	—	—	0,026
Wein aus Algier	0,344	0,298	0,048	0,032	—	—	—	—	0,042
Frankenwein 1886 . . .	0,1974	0,163	—	—	0,1448	0,6185	0,6185–0,163 = **0,4555**	0,162	0,104
Nosiola (Tirol) 1887 . . .	0,1640	0,1415	0,021	—	0,119	0,5116	0,5116–0,1415 = **0,3701**	0,1316	0,0682
„ (Special) 1887 . .	0,1739	0,1664	0,0375	—	0,1179	0,5059	0,5054–0,1664 = **0,339**	0,1208	0,0714
Pfälzerwein	0,2348	0,2143	0,012	—	0,1124	0,4823	0,4823–0,2143 = **0,268**	0,0956	0,045

Fassen wir noch einmal die Beobachtungen, welche in Laufe der vorliegenden Arbeit gemacht wurden, zusammen, so ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

I. Die vom Kaiserlichen Reichsgesundheitsamte veröffentlichte und in dieser Arbeit der Kürze wegen mit **B** bezeichnete Methode zur Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure ist vorzüglich geeignet zur völligen Abscheidung des im Weine vorhandenen Weinsteins, beziehungsweise der in letzteres Salz übergeführten freien Weinsäure. Dennoch entspricht diese Methode nicht genau den thatsächlichen Verhältnissen, sondern liefert stets etwas zu hohe Resultate, da die im Weine vorkommenden sauren Salze bei der Concentration des Weines zur Syrupconsistenz auf Zusatz von Alkohol mit dem Weinsteine zum grössten Theile mitausgefällt und dann mittitrirt werden. Eine exacte Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure ist nur dann möglich, wenn der nach **B** gefällte Weinstein in kochendem Wasser gelöst, mit $^1/_{10}$ Normalkali genau neutralisirt, eingedampft, verascht und in der Asche die Kohlensäure bestimmt wird, welch' letztere dann auf Weinstein resp. Weinsäure umzurechnen ist.

II. Die Bestimmung der Aepfelsäure im Weine ist nach den z. Z. gebräuchlichen Methoden nicht ausführbar, da dieselben eine theilweise Zersetzung der Aepfelsäure nicht zu verhindern im Stande sind. Einem Verluste an Aepfelsäure lässt sich vielmehr nur dadurch vorbeugen, dass man den Wein als solchen **genau** mit $^1/_{10}$ KaHO neutralisirt, verascht, aus der Asche die CO_2 bestimmt und diese dann auf Weinstein umrechnet. Zieht man von dem so gefundenen **Gesammt-**Weinstein diejenige Weinsteinmenge ab, welche durch Addition des wirklich vorhandenen Weinsteins und der auf Weinstein umgerechneten Weinsäure gefunden worden, so entspricht der Weinstein**rest**, auf CO_2 resp. äpfelsaures Kali oder Aepfelsäure umgerechnet, derjenigen Menge Aepfelsäure, welche als im Weine ursprünglich vorhanden angenommen werden darf.

III. Auf Grund der detaillirten quantitativen Analyse des Weines muss das Vorhandensein **saurer** Phosphate des Kaliums und Calciums im Weine angenommen werden, denen die Formel Ka_2HPO_4 und $CaHPO_4$ wohl zukommen dürfte.

IV. Die Art und Weise der Vertheilung der Mineralbestandtheile und Säuren im Weine wird folgende Auffassung wahrscheinlich erscheinen lassen:

Kalium	ist vorhanden	als	$C_4H_5KO_6$ und
„	„	„	K_2HPO_4
Natrium	„	„	NaCl
Calcium	„	„	$CaSO_4$ (Gyps) und
„	„	„	$CaHPO_4$
Magnesium	„	„	$Mg_3(PO_4)_2$
Eisen	„	„	$Fe_2(PO_4)_2$.

Weinsäure, wenn vorhanden, und Aepfelsäure sind nicht an Basen gebunden, sondern kommen frei im Weine vor.

Zur quantitativen Bestimmung des Weinsteins, der freien Weinsäure und Aepfelsäure wird daher folgender Untersuchungsgang als empfehlenswerth erachtet werden müssen:

100 ccm Wein werden zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft unter Zusatz von Quarzsand, der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Vol.-% und nöthigenfalls mit Hilfe eines Platinspatels sorgfältig Alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter energischem Umschütteln allmälig weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Alkoholmenge 200 ccm beträgt. Man lässt verkorkt etwa 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen, filtrirt dann ab und wäscht den Niederschlag mit Weingeist von 96 Vol.-% bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Filtrates aus. Das Filter sammt Niederschlag gibt man nun in den Kolben zurück, löst alles Lösliche, durch Umschwenken des Kolbens, in zugesetztem kochenden Wasser und filtrirt in ein untergesetztes Becherglas. Das noch heisse Filtrat wird sofort mit $^1/_{10}$ Normalkali auf's **Genaueste** neutralisirt, sorgfältig in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft, darauf mit möglichster Vorsicht verascht.

In der Asche wird die Kohlensäure gewichtsanalytisch bestimmt: 1 Mol. CO_2 = 2 Mol. Weinstein.

Im weingeistigen Filtrat vom ausgewaschenen Weinsteinniederschlage wird der Alkohol verdampft, 0,5 ccm einer 20%igen, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wässriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun unter Verwendung von Quarzsand wieder eingedampft, mit Weingeist von 96 Vol. % sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 200 ccm ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt, 12 Stunden im Keller stehen gelassen, abfiltrirt, ausgewaschen, der Niederschlag in den Kolben zurückgegeben, in kochendem Wasser gelöst, heiss filtrirt und mit $^1/_{10}$ Normalkali genau neutralisirt. Nach dem Eindampfen und Veraschen wird hierauf die in der Asche gefundene Kohlensäure auf freie Weinsäure berechnet mit der Massgabe, dass ein Mol. neutrales weinsaures Kali resp. 1 Mol. K_2CO_3 = 1 Mol. CO_2 liefert.

Zur Bestimmung der Aepfelsäure verfährt man wie folgt:

100 ccm Wein werden direct mit $^1/_{10}$ Normalkali genau neutralisirt, eingedampft, verascht und in der Asche die Kohlensäure bestimmt, welche auf Weinstein umzurechnen ist. Zieht man nun von dem so gefundenen **Gesammtweinstein** diejenige Weinsteinmenge ab, welche durch Addition des wirklich vorhandenen Weinsteins und der auf Weinstein umgerechneten freien Weinsäure gefunden worden, so entspricht der **Weinsteinrest**, auf CO_2 resp. Aepfelsäure umgerechnet, der vorhandenen freien Aepfelsäure.